

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-117617

(43)Date of publication of application : 14.05.1993

(51)Int.Cl.

C09J163/00

C09J163/00

C09J179/08

(21)Application number : 03-347588

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 30.10.1991

(72)Inventor : INOUE HIROSHI

TAKABAYASHI

SEIICHIRO

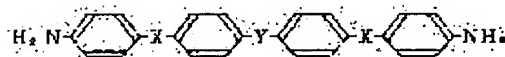
MURAMATSU TADAO

HIRANO TETSU HARU

(54) HEAT-RESISTANT ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve adhesive strength, flexibility, and heat resistance by mixing a soluble aromatic polyimide with an imidosiloxane oligomer terminated with unsaturated bond, a specific compound, and an epoxy hardener.



CONSTITUTION: 100 pts.wt. soluble aromatic polyimide obtained from aromatic tetracarboxylic acids consisting mainly 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic acid and diamines consisting mainly of an aromatic diamine represented by the formula (wherein X is -O or -CH2- and Y is -SO- or -CH(CH3)2-) is mixed with 2-50 pts.wt. terminal-modified imidosiloxane oligomer, 5-150 pts.wt. epoxy compound having an aliphatic ester bond, and an epoxy hardener. The oligomer is one obtained by reacting an aromatic tetracarboxylic acid with diamines consisting mainly of

diaminopolysiloxane and either an unsaturated monoamine or a dicarboxylic acid, and has a softening point of 300°C or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3063928

[Date of registration] 12.05.2000

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開

特開平5-

(43)公開日 平成5年(1

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I
C 0 9 J 163/00	J F P	8416-4J	
	J F M	8416-4J	
179/08	J G E	8830-4J	

審査請求 未請求 請求項の数

(21)出願番号 特願平3-347588

(22)出願日 平成3年(1991)10月30日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番

(72)発明者 井上 浩

大阪府枚方市中宮北町3番10号

株式会社枚方研究所内

(72)発明者 高林 誠一郎

大阪府枚方市中宮北町3番10号

株式会社枚方研究所内

(72)発明者 村松 忠雄

大阪府枚方市中宮北町3番10号

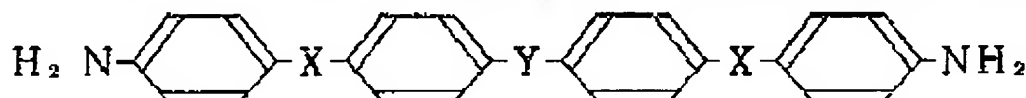
株式会社枚方研究所内

(54)【発明の名称】 耐熱性接着剤組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】(A)芳香族テトラカルボン酸と式(I)の芳香族ジアミンから得られた可溶性の芳香族ポリイミド(1)の重合部、(B1)不飽和結合を末端に有する末端変性イミドシロキサンオリゴマー及び(C1)脂肪族酸エ*

*ステル結合とエポキシ基とを有するエポキシ樹脂、(B2)不飽和結合を末端に有するオリゴマー及び(C2)エポキシ硬化剤化合物、さらに(D)エポキシ硬化剤として含有されている耐熱性接着剤組成物。



【式中、Xは、-O-、又は-CH₂-であり、Yは-SO₂-、又は-CH(CH₃)-、-】

とができ、貼り合わされた積層体は、優れた柔軟性と耐熱性を示すので、フレキシ

(2)

特開平5-

2

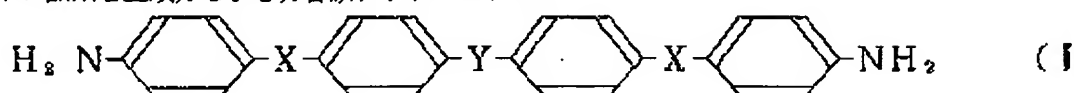
1

【特許請求の範囲】

* 酸成分と、一般式 I

【請求項1】 (A) 2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸類を主成分とする芳香族テトラカルボン*

【化1】



【但し、式中、Xは、-O-、又は-CH₂-であり、Yは、-SO₂-、又は-CH(CH₃)₂-を示す】
で示される芳香族ジアミンを主成分とするジアミン成分とから得られた可溶性の芳香族ポリイミド100重畳部。

* シロキサンオリゴマー2～50重畳部。

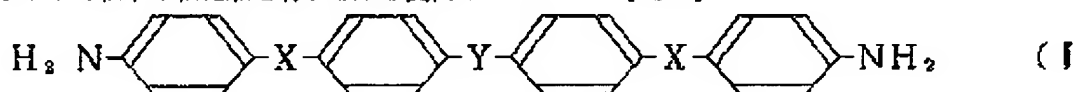
(C1) 脂肪酸酸エステル結合を有するエポキシ化合物5～15

(D) エポキシ硬化剤が、樹脂成分として、含有されていることを特徴とする耐熱性接着剤組成物。

(B1) 芳香族テトラカルボン酸成分、ジアミノポリシロキサンを主成分とするジアミン成分、及び、不飽和基を有するモノアミン又はジカルボン酸を反応させて得られた、300℃以下の軟化点を有する末端変性イミド*

【請求項2】 (A) 2, 3, 3', 4'-テトラカルボン酸類を主成分とする芳香族酸成分と、一般式 I

【化2】



【但し、式中、Xは、-O-、又は-CH₂-であり、Yは、-SO₂-、又は-CH(CH₃)₂-を示す】
で示される芳香族ジアミンを主成分とするジアミン成分とから得られた可溶性の芳香族ポリイミド100重畳部。

柔軟であるので、フレキシブル配線基板、Flexible Automated Bonding Boardなどの製造に使用すれば、各基板がその用途などの各種の高温処理工程を安心して行き、最終製品が激しくカールすることがなく、高品質の不良率を低下させることが可能である。

(B2) 芳香族テトラカルボン酸成分、芳香族ジアミン成分、及び、不飽和基を有するモノアミン又はジカルボン酸を反応させて得られた、300℃以下の軟化点を有する末端変性イミドオリゴマー2～50重畳部。

【従来の技術の説明】従来、フレキシブル配線基板やウレタン樹脂などの接着剤をフィルムと金属箔を貼り合わせて製造された。しかし、公知の接着剤を使用し、フレキシブル配線基板は、その後のハンダ付けされると、接着剤層において、「ふくれ」を生じるという問題があり、接着剤の耐熱性が求められていた。

(C2) エポキシ変性ポリシロキサン化合物5～150重畳部、及び

【0004】耐熱性接着剤としては、イソシアネートが提案されており、例えば、N,N'-ジフェニルメタンビスマレイミドと、N,N'-ジフェニルメタンからなる予備縮合物を用いる。しかし、この予備縮合物自体は、フレキシブル回路用基板用の接着剤としては、

(D) エポキシ硬化剤が、樹脂成分として、含有されていることを特徴とする耐熱性接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、柔軟性ポリマー成分として(A)末端に不飽和基を有していない可溶性の芳香族ポリイミド、そして、硬化成分として「(B1)末端に不飽和基を有する末端変性イミドシロキサンオリゴマー及び(C1)脂肪酸酸エステル結合及びエポキシ基を有するエポキシ化合物」、または、「(B2)末端に不飽和基を有する末端変性イミドオリゴマー及び(C

【0005】前記欠点を改良する方法と、

4

3

* [0008]

【0009】

【43】



30

【0016】芳香族ポリイミド(A)は、
分子量に対応する対数粘度(測定濃度:0.1%)



10,

10,

26

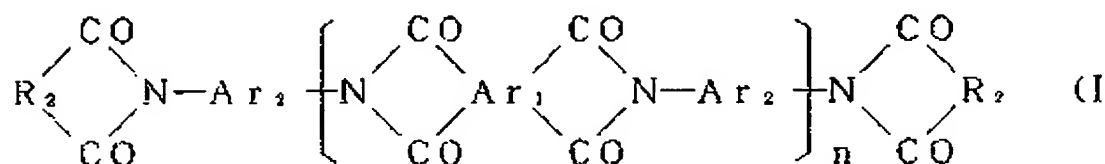
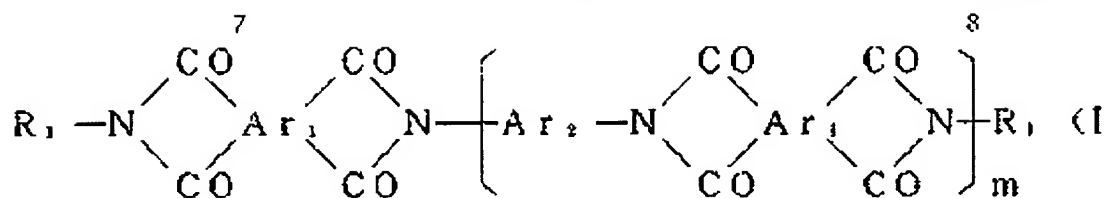
36

46

【0025】末端活性イミドシロキサン:

(5)

特開平5-



(式中、Ar₁は芳香族テトラカルボン酸の4個のカルボキシル基を除去した四価の芳香族残基であり、Ar₂は、ジアミン化合物の2個のアミノ基を除いた二価の残基であり、R₁は不飽和基を有するモノアミン化合物の1個のアミノ基を除去した一価の有機残基であり、そしてR₂は不飽和基を有するジカルボン酸の2個のカルボキシル基を除去した二価の有機残基であって、さらに、mおよびnは1～50、特に1～30程度の整数である)で示される末端変性イミドシロキサンオリゴマーであることが好ましい。

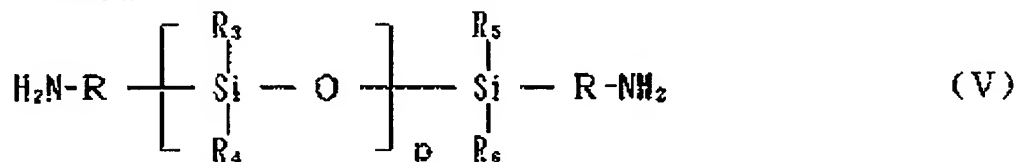
【0026】前記末端変性イミドシロキサンオリゴマーの製法において使用される芳香族テトラカルボン酸成分は、芳香族ポリイミドの製法においてすでに例示した芳香族テトラカルボン酸類をいずれも使用することが可能である。

【0027】前記末端変性イミドシロキサンオリゴマー*

の製法で使用される芳香族テトラカルボン酸は、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、又はそれらの酸二無水物、或いはそのテルモノ物などのビフェニルテトラカルボン酸として(80モル%以上、特に90モル%以上)含有されている芳香族テトラカルボン酸成分が含有して、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エーテルテトラカルボン酸類、ビス(3, キシフェニル)ベンゼン類、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン類なども、カルボン酸成分として使用することができ、

【0028】末端変性イミドシロキサンオリゴマーの製法で使用されるジアミノポリシロキサンは、一般式V

【化6】



(但し、式中、Rは二価の炭化水素残基を示し、R₃、R₄、R₅及びR₆は炭素数1～4の低級アルキル基又はフェニル基を示し、pは3～60、好ましくは5～50の整数を示す。)で示されるジアミノポリシロキサンを挙げることができる。

【0029】一般式Vで示されるジアミノポリシロキサンは、一般式V中のRが炭素数2～6個の「複数のメチレン基」又はフェニレン基からなる二価の炭化水素残基

を挙げることができる。n-アミノ-α-メチルスチレン、ニル-3-(2-アミノイソプロピル)-アミノフェニルアセチレン、4-アミノフェニルなどの「不飽和基を有する芳香族モノ物」を挙げることができる。

【0031】末端変性イミドシロキサンオリゴマーの製法で使用される不飽和基を有するジカルボン酸としては、マレイン酸、シトラコン酸、ナ

(5)

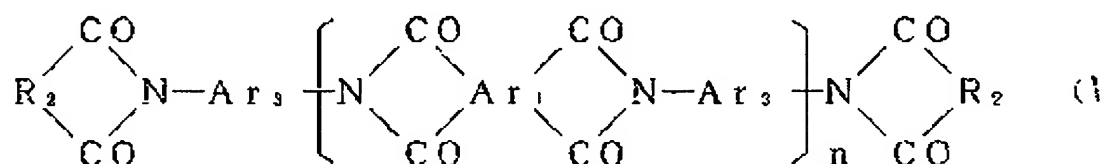
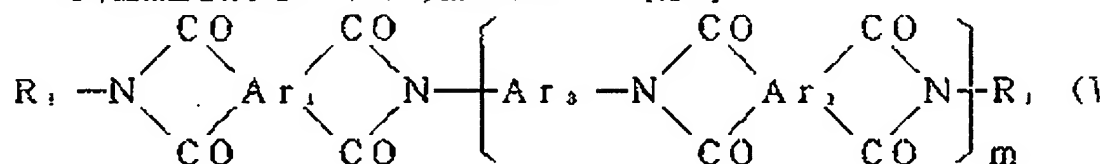
特開平5-

9

10

るように調整して準備して、まず、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを有機極性溶媒中100℃以下の温度で反応させてアミド-酸結合を有するアミック酸オリゴマーを生成させ、次いで、そのアミック酸オリゴマーと不飽和基を有するモノアミン又はジカル*

*ボン酸とを反応させ、140～250℃の温度によって得られるものであればよい。【0033】前記末端変性イミドオリゴマーの表現をすれば一般式VI又はVII【化7】



(式中、Ar₃は、芳香族ジアミン化合物の2個のアミノ基を除いた二価の芳香族残基であり、そして、Ar₁、R₁及びR₂、並びに、m及びnは、前述の一般式IIIおよびIVにおける定義と同様である。)で示される末端変性イミドオリゴマーであることが好ましい。

【0034】前記末端変性イミドオリゴマーの製造に使用される芳香族テトラカルボン酸、芳香族ジアミン、不飽和基を有するモノアミン又はジカルボン酸化合物としては、すでに記述したものをそれぞれ使用することができる。

【0035】末端変性イミドシロキサンオリゴマー(B1)又は末端変性イミドオリゴマー(B2)は、赤外線吸収スペクトル分析法で測定したイミド化率が95%以上であるか、赤外線吸収スペクトル分析においてポリマーのアミド-酸結合に係わる吸収ピークが実質的に見出されず、イミド環結合に係わる吸収ピークのみが見られる実質的にイミド化率100%であることが好ましい。

【0036】末端変性イミドシロキサンオリゴマー(B1)又は末端変性イミドオリゴマー(B2)の製造において使用する有機極性溶媒としては、例えば、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミ

1)としては、脂肪酸酸とグリシジルア、反応させて得られるポリグリシジルエステル、例えば、リノール酸、リノレン酸などの脂肪酸シジルエステル等の可撓性エポキシ樹脂、素数10～30程度の合成脂肪酸(2)シジルアルコールとのエステル化合物、イ株式会社製のエビコート871、岡村のIPU-22Gなどのポリグリシジル、ることができる。

【0038】この発明において使用されるポリシロキサン化合物(C2)としては、基、カルボキシ基、又はアミノ基を有シロキサンオイルと、ビスフェノール型、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、テル型エポキシ樹脂、グリシジルエステルなどのエポキシ化合物とを80～140℃で反応させて得られる、ポリシロキサン部にエポキシ基を少なくとも1つ有する、リシロキサンであればよい。

【0039】エポキシ変性ポリシロキサン(C2)としては、融点が90℃以下である、℃以下で液状であるものが好ましく、例、式会社製のポリグリシドキシプロピルメ(PS920、PS922など)、東レ

11

合物」を、全エポキシ化合物の20重量%以下の割合で併用することもできる。

【0041】また、この発明の耐熱性接着剤組成物で用いられるエポキシ硬化剤(D)は、イミダゾール類、第3級アミン類、フェノール類、トリフェニルフォスフィン類、ジシアンジアミド類、ヒドラジン類、芳香族ジアミン類などのアニオン型硬化剤、水酸基を有するフェノールノボラック型硬化剤などの付加型硬化剤、有機過酸化物などを挙げることができる。前記のエポキシ硬化剤は、エポキシ樹脂100重量部に対して、約0.01

～90重量部、特に0.03～80重量部程度使用することことが好ましい。

【0042】この発明の耐熱性接着剤組成物は、芳香族ポリイミド(A)、末端変性イミドシロキサンオリゴマー(B1)及び脂肪族酸エステル結合を有するエポキシ化合物(C1)、または末端変性イミドオリゴマー(B2)及びエポキシ変性ポリシロキサン化合物(C2)、さらにエポキシ硬化剤(D)の特定組成比の樹脂成分が主成分として(90重量%以上)含有されている耐熱性樹脂組成物であればよいが、前記の全樹脂成分が適当な有機極性溶媒に3～50重量%の濃度で均一に溶解されている耐熱性接着剤の溶液組成物であってもよい。

【0043】前記の耐熱性接着剤の溶液組成物は、その溶液粘度(30℃)が、0.1～10000ポイズ、特に0.2～5000ポイズ程度であることが好ましく、又、未硬化の耐熱性接着剤組成物はその軟化点(熱板上で軟化が開始する温度)が150℃以下、特に120℃以下であり、又、130～400℃、特に140～350℃の硬化温度に加熱することによって硬化することが好ましい。

【0044】この発明の耐熱性接着剤組成物を調製する際に使用する有機極性溶媒は、前述の芳香族ポリイミド、末端変性イミドシロキサンオリゴマー、末端変性イミドオリゴマーの製造において使用される重合用の有機極性溶媒をそのまま使用することができるが、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの酸素原子を分子内に有する有機極性溶媒を使用することが特に好ましい。

【0045】前記の耐熱性接着剤の溶液組成物は、適当な金属箔、芳香族ポリイミドフィルム面、またはポリエステルフィルム面に塗布し、その塗布層を60～140

(7)

特開平5-

12

*デニングシート)を形成することができ、

【0046】前記のボンディングシートは、耐熱性を有しており、紙管などに巻きつけた後、きりなどでの穴開け加工をすることもでき、耐熱フィルム上に未硬化の耐熱性接着剤層を塗布し、転写先用の耐熱性フィルム等とを約20～140℃温度に加熱された一對のロール間を通すことによって耐熱性フィルム層を転写することも可能である。

【0047】この発明の耐熱性接着剤組成物は、耐熱性フィルムと金属箔などを接合させる積層体を形成するには、例えば、耐熱物のフィルム又はシートを介して、耐熱性フィルムとを100～180℃の温度でラミネートし、さらにそのラミネート体を100～350℃、30時間加熱して接着剤層を加熱硬化させて、前述の積層体を容易に連続的に製造する。

【0048】この発明の耐熱性接着剤組成物は、ポリイミドフィルム、ポリアミドフィルム、エーテルケトン、PEEKフィルム、ポリフェニレンサルホンフィルムなどの耐熱性フィルムと、適当な金属箔と接合するために好適に使用する。

【0049】この発明の耐熱性接着剤組成物は、従来の優れた点を有していると共に、厚さ0.1mm程度の柔軟な耐熱性樹脂フィルムと銅箔などの金属箔とが耐熱性接着剤組成物と合して得られた金属箔貼合わせ材料(フリットなど)をエッチング処理して配線板に、接着時に加熱硬化された該接着剤層を有する、その配線板が極めて激しいカーブに耐えることができる。

【0050】

【実施例】以下、実施例を示し、この発明を詳しく説明する。以下の実施例においては、(重量部)は、濃度が0.5g/100mlである。芳香族ポリイミド、末端変性イミドオリゴマー又は末端変性イミドオリゴマー、2-ビロリドンに均一に溶解し、その溶

13

試験機を用いて、剥離速度50mm/分でT型剥離試験を行って測定した結果である。

【0053】さらに、耐熱性接着剤組成物を使用して銅張り基板を形成し、その銅箔をエッチング処理して除去した後の配線板のカール性を示す曲率半径は、JIS規格C5012に示された計算式〔曲率半径(mm)= $L^2/8h$ (L:試料長さ、h:そり高さ)〕で算出された値である。

【0054】参考例1

【芳香族ポリイミドAの製造】容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)29.42g(0.1モル)及び2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン(BAPP)41.1g(0.1モル)、並びに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)282gを仕込んで、前記モノマー成分をNMP中で200℃の重合温度で2時間攪拌して、重合およびイミド化して、可溶性の芳香族ポリイミドAが18重量%含有していて均一に溶解している溶液を調製した。この芳香族ポリイミドAは、イミド化率が実質的に100%であり、そして、対数粘度(30℃)が約1.5であった。

【0055】参考例2

【末端変性イミドシロキサンオリゴマーB1-1の製造】容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)11.77g(0.4モル)、一般式Vで示されるジアミノポリシロキサン(R: -CH₂CH₂CH₂-, R₃~R₆: -CH₃、p: 9)52.8g(0.06モル)、ジメチルアセトアミド(DMAc)258gを仕込み、窒素気流中、50℃で1時間攪拌して、アミック酸オリゴマーを生成させ、次いで、その反応液を、約165℃に昇温して、その温度で3時間攪拌して末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを生成させた。

【0056】その反応液を50℃迄冷却した後、無水マレイン酸(6.87g)(0.07モル)及びトルエン35gを添加し、その反応液を約160℃に昇温し、トルエンを発生する水と共に除去しながらその温度で3時間攪拌してイミド化して、末端にマレイン酸に基づく不

(8)

特開平5-

14

g)(0.12モル)、及びDMAc4んだほかは、参考例2と同様にして、末に基づく不飽和基を有する末端変性イミドオリゴマー(B1-2成分、平均重合度p)させた。

【0058】参考例4

【末端変性イミドオリゴマーB2-1の製造】0.5ミリリットルのガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)14.71g(0.05モル)、(4-アミノフェノキシ)ベンゼン29.1モル)及び無水マレイン酸11.77g(0.1モル)及びDMAc176gを仕込んだほかと同様にして、末端にマレイン酸に基づく末端変性イミドオリゴマー(B2-1成分、平均重合度p: 1)を生成させた。

【0059】参考例5

【末端変性イミドオリゴマーB2-2の製造】0.5ミリリットルのガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)14.71g(0.05モル)、(4-アミノフェノキシ)ベンゼン17.06モル)、無水マレイン酸6.87g(0.07モル)及びDMAc150gを仕込んだほかと同様にしてマレイン酸に基づく不飽和基を有する末端変性イミドオリゴマー(B2-2成分、平均重合度p: 5)を生成させた。

【0060】実施例1

【耐熱性接着剤の溶液組成物の調製】容量500ミリリットルのガラス製フラスコに、前述の参考例1で得られた芳香族ポリイミド(A)60重量部、参考例2で得られた末端変性イミドシロキサンオリゴマー(B1-1)10重量部、合成脂肪酸のグリシジルエーテル樹脂(C1)(岡村製油(株)製、商品名: 2G)30重量部、重付加型硬化剤: フック型硬化剤11重量部、アニオン型硬化剤: ニルイミダゾール(2PZ)0.01重量部、トルエン(THF)200重量部を仕込み、50℃で、約2時間攪拌して耐熱性接着剤溶液(25℃の粘度: 10ポイズ)を調製し、

(9)

特開平5-

15

16

た接着剤組成物のボンディングシート層、軟化点：95℃)を形成した。

【0062】この耐熱性接着剤組成物のボンディングシート層を有するポリイミドフィルムと銅箔(35μm)とを重ね合わせて、130℃に加熱したラミネートロール間で圧力をかけながら通過させることにより圧着し、この圧着した積層体を180℃で2時間、100℃で2時間、120℃で1時間、140℃で1時間、さらに160℃で10時間、窒素気流中、加熱処理してボンディングシート層を硬化させ、積層体を製造した。得られた積層体について、接着強度を測定し、その結果を第1表に示す。

【0063】実施例2～4および比較例1

末端変性イミドシロキサンオリゴマー(に第1表に示すような各参考例3～5で変性イミドオリゴマー(B2)を使用し、その他の熱硬化性樹脂、エポキシ化合物をそれぞれ使用し、そして、各成分の組成をようにしたほかは、実施例1と同様にし、剤の溶液組成物をそれぞれ調製した。また、溶液組成物を使用したほかは、実施例1の積層体をそれぞれ製造した。その積層体に示す。

【0064】

【表1】

第 1 表

耐熱性接着剤の溶液組成物										ポテンシャルシート層の性能				
芳香族ポリイミド (A)	末端鎖をイミドオリ ゴマー ①又は②	エポキシ化合物 (C1又はC2)		エポキシ硬化剤 ①又は②		溶解 性	接着剤の 粘度 (kg/cm)	接着剤の エッチン グ後のカ ール性	接着剤の 重量部					
		オリゴマー の種類： 参考例	使用量 (重量部)	エポキシ化合物 の種類	使用量 (重量部)					エポキシ硬化剤 の種類	使用量 (重量部)			
例1	1 (A)	60	2 (B1-1)	10	PU-2G (C1)	30	11	2-PZ	0.01	THF	200	1.7	1.0	120
例2	1 (A)	50	3 (B1-2)	15	PF-105 (C2)	35	23	2-PZ	0.01	THF	200	1.0	0.6	360
例3	1 (A)	50	4 (B2-1)	15	PS 920 (C2)	35	---	2-PZ	0.1	THF	200	1.1	0.5	1200
例4	1 (A)	50	5 (B2-2)	15	PS 920 (C2)	35	---	2-PZ	0.1	THF	200	1.6	0.5	1225
例5	1 (A)	50	3 (B1-2)	40	PF-1807 (C1)	10	---	2-PZ	0.1	THF	200	0.1	0.1	60

待開平5 -

(10)

17

18

(11)

特開平 6 -

19

20

するものであり、熱硬化性樹脂としてシロキサン結合を有する末端変性イミドシリコンオリゴマー又はエポキシ変性ポリシロキサンが使用されていることが特徴的である。

【0067】この発明の耐熱性接着剤組成物は、その溶液組成物を支持フィルム上に塗布し低温で乾燥することによって、未硬化で薄層のボンディング層（接着剤層）を容易に形成することができ、しかも、その薄層のボンディング層が十分な柔軟性を有していると共に、その支持フィルム上のボンディングシート層が穴開け加工を受*10

*けても何ら支障がなく、また、他の耐熱性フィルムと銅箔とのラミネートなどを行うことができ、作業性がよいものである。

【0068】さらに、この発明の耐熱性は、加熱硬化された後であっても、耐熱上の温度での接着性、可撓性などに優れ、特にフレキシブル配線基板、TAB用銅柔軟性を必要とする積層材料の接着剤とすることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 平野 徹治

大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産
株式会社枚方研究所内